

Noves metodologies d'anàlisi de compostos volàtils mitjançant trampes d'agulla. Aplicació a l'anàlisi d'alè, atmosfèrica i d'aigües.

New methodologies for the analysis of volatile compounds using needle traps. Applications to breath, atmospheric and water analysis.

Mònica Alonso, Anna Godayol, Enriqueta Anticó, Juan M. Sánchez.
Departament de Química, Àrea de Química Analítica, Universitat de Girona.

Rebut: xx/xx/xx Acceptat: xx/xx/xx

Resum. S'ha desenvolupat una nova tècnica de preconcentració per a compostos volàtils basada en trampes d'agulles. Les trampes d'agulla consisteixen en agulles d'acer inoxidable farcides amb un o varis adsorbents, el que permet la preconcentració dels analits que flueixen pel seu interior. S'han estudiat els diferents paràmetres que afecten al procés de sorció/desorció (dimensions de les agulles i de la cambra de vaporització, temperatura de l'injector, temps sense divisió de flux, efecte memòria i estabilitat d'emmagatzematge). En el cas de mostres líquides, on cal acoblar les trampes agulles amb la tècnica d'espai de cap, s'han avaluat quatre modalitats de pressa de mostra, tant actives com passives. La metodologia més adequada en quant a simplicitat i sensibilitat és la pressa de mostra de l'espai de cap emprant varis cicles de pressa de mostra d'un volum petit i fix. Una vegada trobades les millors condicions d'anàlisi, el mètode ha estat validat tant per mostres gasoses com líquides. Els resultats obtinguts indiquen que les trampes d'agulla són una nova metodologia vàlida per a l'anàlisi de mostres gasoses (p.e., alè i ambientals) i líquides.

#

Paraules clau: trampes d'agulla, espai de cap, anàlisi d'alè, anàlisi atmosfèrica, anàlisi d'aigües.

Abstract. A new preconcentration technique has been developed for the analysis of volatile compounds based on the use of needle traps. These traps are based on stainless steel needles filled with one or more adsorbents, which allows the preconcentration of the analytes inside the trap by passing a gas flow through the needle. The parameters affecting the sorption/desorption process have been assessed (e.g. needle and liner dimensions, injector temperature, splitless time, memory effects, and stability inside the needle). For liquid samples, four different sampling methodologies were studied, including passive and active sampling methods. The best results, considering the simplicity and sensitivity, are obtained by sampling the headspace volume using various cycles of a small and fix volume. Once the best conditions of analysis have been found, the method has been validated for gas and liquid samples. The results obtained show that needle traps are a good analytical methodology for the analysis of breath, environmental and liquid samples.

#

Keywords: needle traps, headspace, breath analysis, atmospheric analysis, water analysis.

Introducció

Els compostos orgànics volàtils, coneguts habitualment sota les sigles angleses VOCs, són una de les principals famílies de contaminants atmosfèrics. La determinació de la contaminació ambiental per VOCs s'ha destacat durant anys per l'efecte que presenten com a precursors a la generació d'ozó, conjuntament amb els òxids de nitrògen. Avui dia, és àmpliament reconegut que els VOCs formen una de les principals famílies de contaminants atmosfèrics i són components clau en mostres ambientals, industrials i biològiques [1-4]. Aquest compostos són nocius per a la salut humana i la principal problemàtica que presenten és que els mecanismes pels quals s'incorporen a l'organisme i actuen de forma nociva són poc coneguts. Es coneixen

efectes neurotòxics, organotòxics i carcinogènics a nivells d'exposició alts [5]. A nivells d'exposició mitjans i baixos es poden produir irritacions sensorials. No obstant, a nivells d'exposició baixos els efectes són pràcticament desconeguts degut a la baixa concentració dels compostos i la dificultat per ser analitzats [6]. Tot i la falta d'evidències de risc per a la salut als nivells habitualment detectats en ambients no industrials, alguns VOCs són carcinogènics (p.e. benzè), genotòxics o poden ser al·lèrgics, pel que poden tenir efectes negatius sobre la salut humana [7]. En general, els riscos per a la salut associats a l'exposició a VOCs han anat augmentant a mesura que s'ha incrementat el consum de productes derivats del petroli.

La majoria de les metodologies analítiques actuals per a l'anàlisi de VOCs han estat desenvolupades per analitzar la contaminació en ambients exteriors i no són adequades per determinar la pol·lució en ambients interiors degut al seu cost, mida i quantitat d'aire que desplacen [8]. Cal desenvolupar noves metodologies analítiques que permetin assolir límits de detecció (LODs) inferiors a $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [5,9]. Actualment encara hi ha pocs estudis on es mesuri directament l'exposició

#####

Correspondència: Juan M. Sánchez. Universitat de Girona.

Tel: +34 972418276; Fax: +34 972418150;

a/e: juanma.sanchez@udg.edu

resultant en ambients poc contaminats [10,11]. Una de les metodologies més innovadores que s'ha proposat darrerament per suplir aquests dèficits són les trampes d'agulla farcides amb adsorbents. La principal característica d'aquestes trampes és l'elevat factor de preconcentració que es pot assolir utilitzant un volum de mostra molt reduït [11]. Les principals avantatges de les trampes d'agulla són que es tracta d'una tècnica lliure de solvents, els temps de pressa de mostra i anàlisi són reduïts, tenen un gran potencial com a tècnica de cribatge (*screening*), són robustes, el procés de presa de mostra i desorció és simple (no es requereix cap instrumentació addicional), són fàcils d'automatitzar i tenen capacitat per realitzar la presa de mostra *on-site*. Tot i això, també presenten alguns inconvenients, com són la limitada capacitat de mostra ja que la quantitat d'adsorbent és petita i pot provocar una saturació ràpida de la trampa, i el fet que les zones d'elució són lleugerament disperses.

Els objectius del present estudi són el disseny de trampes d'agulla farcides amb adsorbents que permetin obtenir elevats factors de preconcentració dels compostos d'interès i la seva aplicació a mostres d'alè, atmosfèriques (tant d'ambients interiors com exteriors) i d'aigües de depuradores.

Experimental

Materials

Els adsorbents utilitzats són Tenax TA, Carboxen X i Carboxen 1000 (Supelco, Bellefonte, PA, USA). A la Taula 1 es pot veure un resum de les seves principals característiques.

Taula 1. Adsorbents utilitzats a les trampes d'agulla i les seves principals característiques.

Adsorbents	Estructura química	Temperatura límit (°C)	Àrea superficial (m ² /g)	Densitat (g/cm ³)	Mida de malla	Rang de compostos
Tenax TA	Polímer porós	350	35	2.5	60/80	C7-C26
Carboxen X	Carbó negre grafititzat	400	240	0.44	60/80	C3-C5
Carboxen 1000	Tamisos moleculars	400	1200	0.44	60/80	C2-C5

Els compostos avaluats amb les trampes d'agulla són els que es mostren en la Taula 2. S'han estudiat un total de 22 analits en tres tipus diferents de mostres: alè, atmosfèriques i aigües.

Trampes d'agulla: tipus de suport i preparació.

Suport per a les trampes

Les agulles per preparar les trampes d'adsorció es troben assequibles comercialment en diferents formats de diàmetre, tant intern com extern. S'han avaluat agulles de calibre 20 (20G: 0.91 mm o.d., 0.60 mm i.d.) i calibre 22 (22G: 0.71 mm o.d., 0.41 mm i.d.). Independentment de la dimensió de l'agulla seleccionada, aquestes poden presentar configuracions

diferents pel que fa a la forma de la punxa i la ubicació del forat. S'han seleccionat dos tipus diferents per al seu estudi, les de punta bisellada amb forat a l'extrem (punta tipus 2) i les de punta cònica amb forat lateral (punta tipus 5). Totes les agulles van ser obtingudes de Hamilton (Bonaduz, Suïssa), amb una longitud de 51 mm en tots els casos.

Taula 2. Llistat dels compostos orgànics volàtils estudiats. S'ha marcat amb una creu els compostos avaluats en cada tipus de mostra.

	Compostos	Masses específiques	MOSTRES		
			Alè	Ambientals	Aigües
1	Diclorometà	84, 86			X
2	Clorofom	83, 85			X
3	Benzè	78	X	X	X
4	2,5-dimetilfuran	96	X	X	
5	1,2-dicloropropà	63, 112			X
6	Toluen	91, 92	X	X	X
7	Clorbenzè	112, 114			X
8	Etilbenzè	91, 106	X	X	X
9	p-xilè	91, 106	X	X	X
10	o-xilè	91, 106	X	X	X
11	Estirè	103, 104	X	X	
12	Propilbenzè	91, 120			X
13	2-clorotoluen	91, 126			X
14	4-clorotoluen	91, 126			X
15	Benzaldehid	106	X	X	
16	2-etiltoluen	105, 120	X	X	X
17	n-butilbenzè	91, 134			X
18	Acetofenona	105, 120	X	X	
19	1,2-diclorobenzè	146, 148			X
20	1,2,4-triclorobenzè	180, 182			X
21	Naftalè	128			X
22	1,2,3-triclorobenzè	180, 182			X

Preparació de les trampes

Per a la preparació de les trampes amb agulles tipus 2 s'introdueix inicialment un espiral metàl·lic que es posiciona al cos de l'agulla a una distància predeterminada en funció de la quantitat d'adsorbent que s'hagi d'ubicar a l'interior de l'agulla; a continuació s'introdueixen els adsorbents amb l'ajut d'una bomba de buit; finalment es col·loca un segon espiral metàl·lic o reïna epoxi a la punta de l'agulla per fixar-ho tot a l'interior. En el cas d'agulles tipus 5, no s'utilitza reïna epoxi a la punta. A la Figura 1 es mostra un esquema d'aquestes agulles.

Anàlisis per GC/MS

La separació cromatogràfica dels components es realitza amb una columna de 30 m de longitud Zebron-5 ms amb 0.25 mm i.d. i 0.25 µm de gruix de film (Phenomenex, Torrance, CA, USA) per a les mostres gasoses, i amb una columna de 30 m de longitud TR-Meta.VOC amb 0.25 mm i.d. i 1.5 mm de gruix de film

(Teknokroma, Barcelona, España) per a les mostres líquides. S'utilitza un cromatògraf de gasos Focus GC (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) acoblat a un espectròmetre de masses (DSQ II, Thermo Scientific).

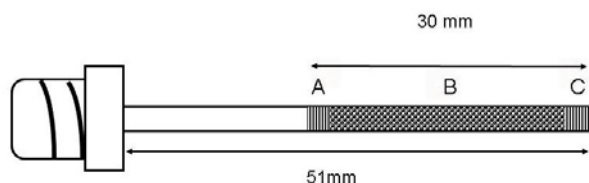


Figura 1. Esquema d'una trampa d'agulla. A: espiral metàl·lica; B: sorbents; C: reïna epoxy (agulles de punta 2) o espiral metàl·lica (agulles de punta 5).

Les cambres de vaporització (liners) de 1 i 3 mm de diàmetre intern (diàmetre extern de 8.0 mm i 105 mm de longitud) s'obtenen de Restek (Bellefonte, PA, USA). La temperatura de l'injector es manté a 300°C per tenir una desorció ràpida i quantitativa dels compostos d'interès.

El programa de temperatures del forn consisteix en una temperatura inicial de 40°C que es manté durant 2 min, seguit d'una rampa de 15°C/min fins a 250°C on s'hi manté durant 2 min (mostres líquides), o bé d'una rampa de 10°C/min fins a 225°C on s'hi manté durant 2 min (mostres gasoses). S'utilitza heli com a gas portador amb un flux a l'entrada constant de 0.8 mL/min. L'anàlisi per MS es realitza en mode d'escombratge de tots els ions (full-scan) en un rang de 40-200 uma. Es va utilitzar ionització d'impacte electrònic a 70 eV i la línia de transferència es va mantenir a 230°C. La informació cromatogràfica s'adquireix amb el software Xcalibur (v.14, Thermo Electron).

Resultats i discussió

Avaluació de diferents materials com a suport per fixar els adsorbents a l'interior de les trampes

Primerament es va avaluar l'efecte que el tipus de material utilitzat per fixar els adsorbents a l'interior de les agulles té sobre la reproductibilitat dels resultats i els blancs obtinguts. Els primers experiments es van iniciar utilitzant agulles de punta tipus 2 i reïna epoxy ja que era la tècnica més àmpliament utilitzada en estudis previs [13-20]. S'ha comprovat que aquest sistema de preparar les trampes presenta dos inconvenients importants. En primer lloc, la reïna epoxy conté una gran quantitat de compostos semi-volàtils en la seva composició que són difícils d'eliminar durant l'etapa de condicionament i segueixen apareixent en els blancs, fins i tot després de 24 hores de condicionament a 300°C, de manera que poden interferir amb compostos que presentin temps de retenció similars. La segona problemàtica associada a l'ús de reïna epoxy és la dificultat per controlar la quantitat que se'n diposita a l'extrem de l'agulla. Això dona lloc a una variabilitat elevada en els fluxos que es poden obtenir amb les agulles, anant des d'un bloqueig total de l'agulla degut a una quantitat excessiva de reïna, fins a fluxos de 40 mL·min⁻¹.

L'ús d'espiral metàl·lica en els dos extrems del llit d'adsorbents elimina el problema de la contaminació i simplifica el procés de condicionament: 2 hores a 300°C és suficient per condicionar les trampes i obtenir blancs nets. A més, la substitució de les agulles de punta tipus 2 per les de tipus 5 elimina problemes associats a la obturació de les agulles provocades per petites peces de sèptum que es poden despendre durant les injeccions al GC i que tenen lloc més sovint en el cas de les agulles amb forat bisellat a l'extrem.

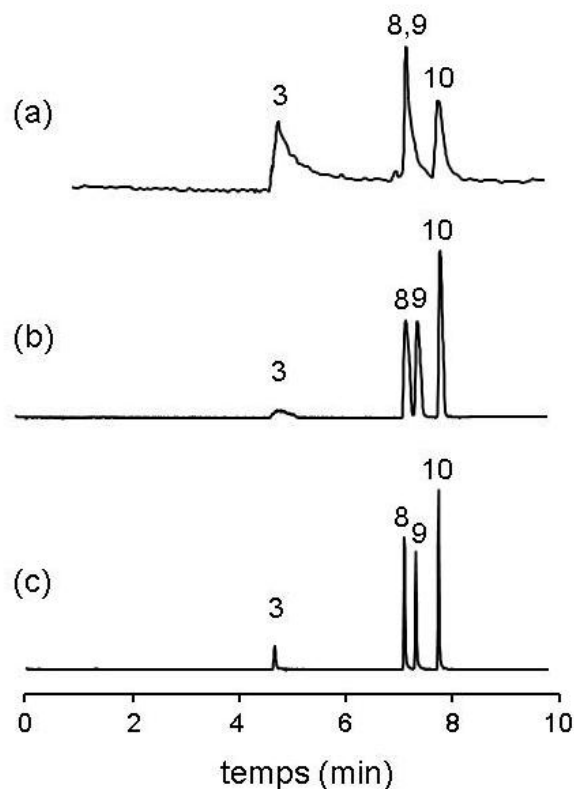


Figura 2. Forma dels pics i resolució obtinguda en la determinació de VOCs utilitzant agulles i cambres de vaporització (liners) de diferents dimensions. (a) agulla 20G i liner de 3 mm i.d.; (b) agulla 22G i liner de 3 mm i.d.; (c) agulla 22G i liner de 1 mm i.d. La numeració dels pics corresponen als números dels compostos a la Taula 2.

Condicions experimentals: sorbent, Carboxen 101; temperatura injector, 300°C.

Amb l'ús d'agulles de forat lateral (tipus 5), la variabilitat de fluxos ve donada només pel farciment dels adsorbents a l'interior de les agulles. Tot i que aquest procés és manual i es podria millorar significativament una vegada automatitzat, els fluxos que s'obtenen oscil·len entre 35 i 55 mL·min⁻¹, sense que tingui lloc en cap cas l'obturació total de les trampes. Tenint en compte aquestes consideracions, es recomana treballar amb agulles de punta tipus 5 i evitar l'ús de reïnes epoxy [21].

Dimensions de les trampes d'agulla i de la cambra de vaporització (liner)

S'han avaluat agulles de calibre 20 i 22. Les agulles de calibre 20 tenen l'avantatge que al presentar un diàmetre

intern més gran l'empaquetament i preparació de les trampes és més senzill. No obstant, com més gran és el diàmetre intern, més lenta és la transferència de calor a l'interior de l'agulla cap als adsorbents, el que dona lloc a una desorció més lenta dels compostos i a l'obtenció de bandes amples als cromatogrames (Figura 2a). Aquest problema no és tan acusat amb les agulles de calibre 22 i les bandes d'injecció que s'obtenen són prou estretes per obtenir separacions eficients en els cromatogrames (Figura 2b).

Una de les grans avantatges de les trampes d'agulla és que el procés de desorció tèrmica és equivalent al que té lloc amb la microextracció en fase sòlida (SPME) i es produeix directament a l'interior de l'injector del GC sense la necessitat de cap instrumentació suplementària. Cal obtenir fluxos linears elevats a l'interior de la cambra de vaporització al voltant de l'agulla per desplaçar ràpidament els compostos desorbts de l'injector cap a la columna cromatogràfica com una banda d'injecció estreta. Per aconseguir aquest efecte, cal reduir el diàmetre de la cambra de vaporització utilitzada. La utilització de cambres amb 1 mm i.d. dona lloc a una millora significativa de les amplades de pic i de la resolució cromatogràfica (Figura 2c) [21].

L'expansió del flux de desorció que s'obté a l'incrementar la temperatura al cos de l'agulla fins a la temperatura de l'injector s'ha demostrat que és suficient per donar lloc a un flux a l'interior de l'agulla que transporta tots els analits cap a la columna cromatogràfica [16,21]. En el cas d'agulles de calibre 20 aquest flux és encara insuficient i és necessari l'ús d'un gas auxiliar per ajudar a transportar ràpidament els compostos desorbts cap a la columna. Tenint en compte els resultats obtinguts, es recomana treballar amb agulles de calibre 22 i cambres de vaporització de 1 mm i.d.

Comportament de les trampes d'agulla

Temperatura del injecteur

S'han avaluat diferents temperatures de treball de l'injecteur, cobrint el rang de 200 a 300°C (Figura 3). A les temperatures més baixes avaluades (fins a 225°C) s'observa la formació de cues per a tots els compostos degudes a una desorció lenta que provoca que aquests entrin com a bandes d'injecció excessivament amples a la columna. A partir de temperatures de 250°C en el cas del Tenax i 280°C en el cas del Carboxen 1000 no s'observa la formació de cues i s'obté una bona separació dels compostos. Tenint en compte aquests resultats, es recomana treballar a una temperatura de desorció màxima de 300°C. Temperatures més elevades no són adequades degut a què els adsorbents polimèrics tenen un límit d'estabilitat tèrmica al voltant d'aquesta temperatura i que estudis previs han demostrat que la descomposició dels compostos tèrmicament més làbils (principalment els terpens) no és significativa fins a uns 300°C, però s'incrementa exponencialment a partir d'aquesta [22,23].

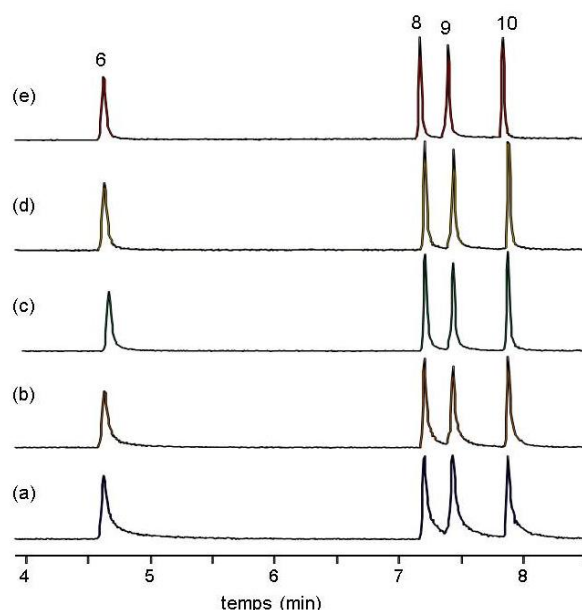


Figura 3. Cromatograma mostrant la forma dels pics i la resolució obtinguda a la separació d'una barreja de VOCs a diferents temperatures de desorció. Les temperatures de l'injecteur (desorció) van ser 200 (a), 225 (b), 250 (c), 280 (d) i 300°C (e). La numeració dels pics corresponen als números dels compostos a la Taula 2. Sorbent: Tenax TA.

Temps sense divisió de flux (*splitless*)

Igual que en el cas de la SPME, amb les trampes d'agulla cal utilitzar una injecció en mode sense divisió de flux (*splitless*) per assegurar la desorció completa i reproducible dels compostos retinuts a la trampa. S'ha avaluat el temps de *splitless* necessari per evitar una pèrdua considerable dels compostos estudiats. Per als compostos més volàtils estudiats (benzè, 2,5-dimetilfurà i toluè) el temps de *splitless* necessari per obtenir desorcions quantitatives va ser de 15 segons. Altres compostos amb volatilitats intermèdies, com l'etilbenzè i els xilens, van requerir temps entre 30-45 segons, mentre que els compostos menys volàtils (2-etiltoluè, benzaldehyd i acetofenona) van necessitar un mínim de 60 segons. Per tant, es recomana un temps de *splitless* de 1 minut per assegurar la completa desorció dels compostos menys volàtils i assegurar que no hi hagi pèrdues.

Flux de pressa de mostra

La pressa de mostra amb trampes d'agulla es pot realitzar tant de forma manual, acoblant l'agulla a una xeringa, o de forma automàtica amb una bomba de xeringa o de buit. La pressa de mostra automàtica dona millor precisió que la manual, pel que és recomanable utilitzar un sistema automàtic quan es treballa amb trampes d'agulla.

Es van avaluar fluxos de pressa de mostra d'entre 5 i 53 ml·min⁻¹. Es va observar que a fluxos >15 ml·min⁻¹ les variabilitats que s'obtenen són excessives (RSD>20%). Aquest fet s'associa a una adsorció incompleta dels analits a la trampa. Un dels principals inconvenients de

les trampes d'agulla és que el seu diàmetre és petit, això comporta que la velocitat de flux lineal a l'interior de la trampa és elevada i el temps de contacte dels analits amb els adsorbents és baix. Per a un flux de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ el corresponent flux lineal a l'interior d'una agulla de calibre 22 és d'uns $250 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, que correspon a un temps de residència dels analits en una trampa de 10 mm de tan sols 0.004 s. En aquestes condicions els analits no tenen suficient temps per quedar completament retinguts i una part d'aquests no es retenen a la trampa. Els resultats obtinguts indiquen que calen fluxos de treball $<15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ per obtenir coeficients de variació inferiors al 15%.

Contaminació creuada

Un paràmetre important a tenir en compte quan es treballa amb sorbents és la possibilitat de contaminació creuada deguda a desorcions incompletes en anàlisis prèvies. S'avalua aquest efecte fent passar una quantitat de gas amb estàndards dels analits estudiats a través de les trampes d'agulla i analitzant aquesta mostra. Una vegada desorbitats els compostos, es guarda la trampa a 4°C durant 72h i es torna a analitzar passat aquest temps. Els cromatogrames que s'obtenen són completament nets, indicant que en les condicions de treball utilitzades la desorció dels compostos és quantitativa i no dona lloc a efecte memòria.

Estabilitat d'emmagatzematge

Una de les aplicacions potencials de les trampes d'agulla és com a eina per mostrejar *on-site*. Per poder dur a terme aquesta pràctica cal determinar prèviament l'estabilitat dels analits a les trampes. Es van passar mostres de patrons de concentració coneguda i es van conservar a 4°C per períodes de 24 i 48 h. Els resultats obtinguts es van comparar amb els valors que s'obtenen analitzant el mateix patró immediatament després de ser mostrat. Les recuperacions obtingudes per a tots els compostos i temps d'emmagatzematge van ser entre el 91 i el 110%, confirmant que les trampes d'agulla es poden conservar per períodes de fins a 48 h entre la pressa de mostra i l'anàlisi.

Validació per a mostres gasoses

El mètode és lineal per a tots els compostos avaluats en el rang de 0.01 a 10 ng. Els límits de detecció es troben en el rang de 0.004 a 0.010 ng. Si considerem un volum de mostra de 1 L, els LODs corresponen a concentracions entre 4 i $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

La repetibilitat per a diferents trampes i adsorbents ha donat en tots els casos valors inferiors al 10%.

Anàlisi de mostres líquides

Per a l'anàlisi de mostres líquides la millor opció és l'acoblament de les trampes d'agulla amb la tècnica de l'espai de cap (HS, *headspace*) de manera que els compostos volàtils passen a la fase gas a l'interior d'un vial segellat i posteriorment són recollits de la fase vapor amb les trampes d'agulla. En aquest treball es comparem quatre metodologies diferents.

- HS estàtic recollint un volum de la fase gas amb la trampa d'agulla (HS-NTD). Després de 50 min d'equilibració a 50°C es mostregen 4 mL de l'espai de cap a $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ [24].
- HS estàtic amb difusió passiva de la fase gas per la trampa d'agulla (pHS-NTD). Es deixa la trampa d'agulla connectada al vial durant tot el temps d'equilibració, de manera que té lloc una difusió passiva dels compostos volatilitzats per la trampa degut a la sobrepressió que es va generant dins el vial per l'increment de la temperatura [24].
- HS actiu amb la trampa d'agulla (PT-NTD). Es deixa la trampa d'agulla dins el vial i es fa passar una purga de nitrogen a $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ per afavorir el transport dels compostos de la fase líquida a la fase gas [24].
- HS dinàmic utilitzant varis cicles de pressa de mostra (cHS-NTD). Es col·loca la trampa d'agulla al vial i es mostreja un volum fix aplicant varis cicles de pressa de mostra. A cada cicle es fa passar per la trampa 1 mL de la fase gas i es retorna posteriorment el volum de gas extret cap al vial per mantenir les condicions de pressió [19].

HS-NTD

La pressa de mostra amb HS-NTD va ser avaluat a dues temperatures diferents (35 i 50°C). A temperatures baixes la precisió que s'obté és millor, però a temperatures altes hi ha una millora de la sensibilitat per als compostos estudiats. S'ha de tenir en compte que l'increment de la temperatura pot donar lloc a una retenció no quantitativa per a compostos molt volàtils quan s'utilitzen aquest tipus de sorbents. Per tant, és recomanable realitzar la pressa de mostra a la temperatura més baixa possible per tal d'evitar pèrdues, tot i que això comporta un increment en el temps necessari per arribar a l'equilibri entre les dues fases al vial i disminueix el percentatge de compostos que poden difondre cap a la fase gas.

pHS-NTD

La pressa de mostra amb pHS-NTD va ser avaluada segons el temps d'equilibri i la temperatura. Aquesta metodologia es basa en la difusió passiva dels compostos volàtils per la trampa d'agulla, el qual és un procés lent. Els resultats obtinguts mostren que passats 150 minuts d'equilibració encara no s'assoleix l'equilibri. Aquests resultats suggereixen que, tot i la seva simplicitat instrumental, no és un mètode útil ja que el temps és massa llarg per ser utilitzat en anàlisis rutinàries. A més, l'efecte de la temperatura és encara més acusat que en el cas anterior degut als llargs temps de contacte dels compostos amb l'adsorbent. Quan es mostreja a temperatures més elevades hi ha una desorció lenta dels compostos més volàtils que dona lloc a diversos processos d'adsorció i desorció dins el llit d'adsorbents. En aquestes condicions s'observen pics

amb cua i espatlla pels compostos més volàtils. Aquest efecte és més acusat com més volàtil és el compost.

PT-NTD

Igual que en els casos anteriors, a temperatures elevades s'obtenen valors de repetibilitat excessius ($RSD > 17\%$). La gran avantatge d'aquesta metodologia és que els temps de pressa de mostra es redueixen significativament si es compara amb els altres mètodes i que la sensibilitat és superior a les altres opcions avaluades (LODs en el rang de les unitats de pptv). S'ha observat el mateix mecanisme d'adsorció/desorció descrit amb pHS-NTD. Per als compostos més volàtils s'observa trencament a temperatures al voltant de 50°C . Un inconvenient que presenta aquest sistema és la necessitat de desenvolupar una instrumentació més complexa per reduir la variabilitat deguda al flux de gas de purga.

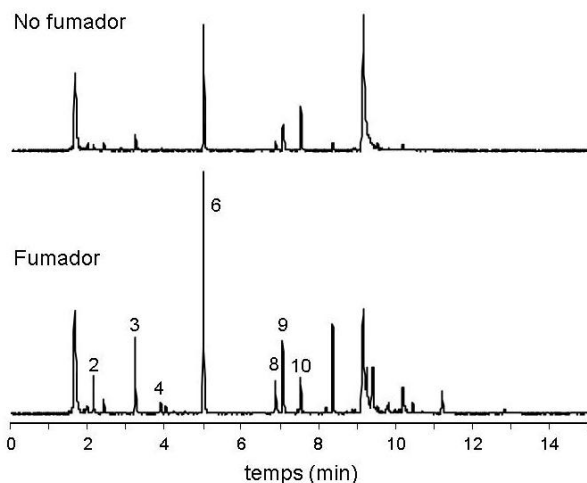


Figura 4. Cromatogrames de mostres d'alè d'un fumador i un no fumador. La numeració dels pics corresponen als números dels compostos a la Taula 2.

cHS-NTD

Aquesta metodologia de pressa de mostra conjuga la simplicitat instrumental de HS-NTD amb el fet que es pot combinar amb diferents cicles per poder incrementar el percentatge de compostos extrets. S'ha comprovat que tot i treballar a temperatures baixes (30°C) es pot assolir la retenció quantitativa de tots els compostos volàtils presents a la mostra incrementant el número de cicles. S'ha desenvolupat un model matemàtic que permet determinar el percentatge d'analít extret en cada cicle i el número de cicles que calen per assolir un percentatge d'extracció determinat (sempre i quan l'adsorció sigui quantitativa en cada cicle) [25]. Amb aquesta metodologia s'obtenen LODs en el rang de les pptv de forma relativament simple.

Tenint en compte totes les consideracions descrites anteriorment, HS-NTD i cHS-NTD són les tècniques més simples i robustes per a l'anàlisi de volàtils en mostres líquides.

Aplicacions de les trapes d'agulla

La metodologia desenvolupada s'ha utilitzat per a l'anàlisi de diversos tipus de mostres: alè, aire ambiental, i mostres líquides.

En el cas de les mostres d'alè, s'ha comprovat que les trapes d'agulla són útils per analitzar aquesta matriu i permeten detectar compostos que es troben a nivell sub-ppbv utilitzant poc volum de mostra. S'ha pogut detectar la presència de 2,5-dimetilfuran en fumadors, un compost que s'ha mostrat com a un biomarcador molt selectiu i sensible de l'hàbit fumador d'una persona [26] (Figura 4). Es pot considerar que la nova metodologia de trapes d'agulla millora respecte d'altres ja existents degut a la seva simplicitat instrumental i portabilitat al lloc de pressa de mostra.

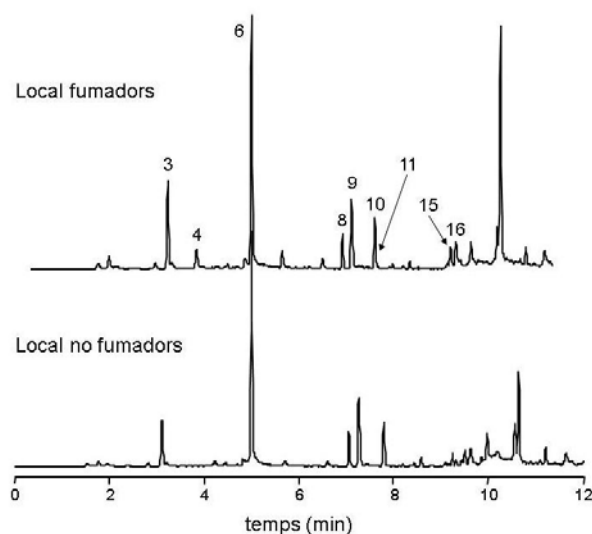


Figura 5. Cromatogrames obtinguts a l'anàlisi de l'aire interior d'un local on es permetia fumar al seu interior i un altre de no fumadors. La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la Taula 2.

El segon tipus de mostres analitzades són mostres ambientals en locals de fumadors i no fumadors per tal de comprovar si s'obtenen resultats equivalents als obtinguts en estudis previs [27] i es pot proposar aquesta nova metodologia com a alternativa simple. Igual que en el cas de les mostres d'alè, es pot detectar el 2,5-dimetilfuran en els locals de fumadors i es comprova la seva absència en locals de no fumadors (Figura 5).

El darrer grup de mostres analitzades són les d'aigües procedents de plantes depuradores (Figura 6). La metodologia de les trapes d'agulla, tot i el seu fonament exhaustiu [12], permet assolir límits de detecció equivalents als que s'obtenen amb SPME (metodologia no exhaustiva i que, en principi, s'espera que sigui més adient quan es disposa de pocs volums de mostra). En la comparació amb SPME [25], s'ha pogut comprovar que les trapes d'agulla ofereixen la mateixa sensibilitat que SPME, però són més robustes i més adequades quan la pressa de mostra s'ha de fer *on-site*.

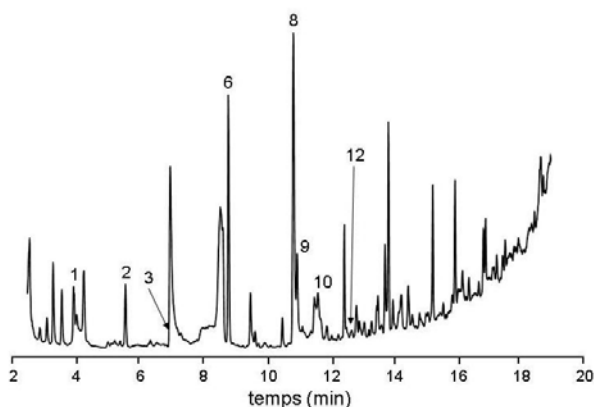


Figura 6. Cromatograma d'una mostra d'aigua de depuradora analitzada per la tècnica HS-NTD. La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la Taula 2.

Conclusions

Els estudis portats a terme amb trampes d'agulla han mostrat que aquesta nova metodologia no només és una alternativa a les metodologies convencionals, com SPME, sinó que presenten una millor robustesa, aspecte molt important a tenir en compte per anàlisis rutinaris, i, a més, són adequades per la pressa de mostra on-site, una de les principals limitacions de la tècnica SPME. El principal inconvenient de les trampes d'agulla radica en la seves restriccions neumàtiques que limiten els fluxos màxims de pressa de mostra que es poden assolir, aspecte molt important quan es volen analitzar mostres gasoses d'ambients poc contaminants on es requereix mostrejar un volum considerable de mostra per assolir els nivells mínims detectables. No obstant, en aquells casos on no es requereixi un volum gran de mostra, com a l'anàlisi de mostres líquides per espai de cap, les trampes d'agulla són perfectament adients. La simplicitat de pressa de mostra permet una anàlisi ràpida i sensible de VOCs en mostres aquoses, biològiques i ambientals.

Agraïments

Aquest estudi ha estat finançat a través de l'AGAUR, Generalitat de Catalunya (ref. 2009-SGR-1495). M. Alonso agraeix el Ministeri d'Educació per la seva beca FPU (ref. AP2008-01628). A. Godayol agraeix la Generalitat de Catalunya per la seva beca FI (ref. 2011FI_B 00020).

Referències i altres fonts

1. Pleil, J.D. *Clin. Chem.* **1997**, 43, 723
2. Dewulf, J.; Van Langenhove, H. *J. Chromatogr. A* **1999**, 843, 163
3. Edwards, R.D.; Jurvelin, J.; Koistinen, K.; Saarela, K.M.; Jantunen, M. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 4829
4. Thrall, K.D.; Weitz, K.K.; Woodstock, A.D. *Toxicol. Sci.* **2002**, 68, 280
5. Jones, A.P. *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 4533
6. Berglund, B.; Brunekreef, B.; Knöppel, H.; Lindvall, T.; Maroni, M.; Molhave, L.; Skov, P. *Indoor Air* **1992**, 2, 2
7. Institute for Environment and Health (2001), Indoor air quality in the home:

final report on DETR contract EPG 1/5/12

(<http://www.cranfield.ac.uk/health/researchareas/environmenthealth/ieh/ieh%20publications/w7.pdf>)

8. *Indoor air quality – a comprehensive reference book*, Maroni, M.; Seifert, B.; Lindvall, T. Ed., Elsevier, Amsterdam, Països Baixos, **1995**
9. *Exposure Analysis*, Ott, W.R.; Steinemann, A.C.; Wallace, L.A. Ed., CRC Press, Boca Raton, EUA, **2007**
10. Brown, T.; Holmes, P.; Harrison, P.T.C. *Indoor Built Environ.* **2010**, 19, 311
11. Bruce, N.; Pérez-Padilla, R.; Albalak, T., *The health effects of indoor air pollution exposure in developing countries*, World Health Organization, Report WHO/SDE/OEH/02.05, Ginebra, Suïssa, **2002**
12. Lord, H.L.; Zhan, W.; Pawliszyn, J. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 677, 3
13. Gong, Y.; Eom, I.Y.; Lou, D.W.; Hein, D.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 7275
14. Eom, I.Y.; Tugulea, A.M.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1196-1197, 3
15. Wang, A.; Fang, F.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1072, 127
16. Eom, I.Y.; Pawliszyn, J. *J. Sep. Sci.* **2008**, 31, 2283
17. Mieth, M.; Kischkel, S.; Schubert, J.K.; Hein, D.; Miekisch, W. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5851
18. Mieth, M.; Schubert, J.K.; Gröger, T.; Sabel, B.; Kischkel, S.; Fuchs, P.; Hein, D.; Zimmermann, R.; Miekisch, W. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 2541
19. Eom, I.Y.; Niri, V.H.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1196-1197, 10
20. Niri, V.H.; Eom, I.Y.; Kermani, F.R.; Pawliszyn, J. *J. Sep. Sci.* **2009**, 32, 1075
21. Alonso, M.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sanchez, J.M. *J. Sep. Sci.* **2011**, 34, 2705
22. Sanchez, J.M.; Sacks, R.D. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 978
23. Sanchez, J.M.; Sacks, R.D. *J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 22
24. Alonso, M.; Cerdan, L.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sanchez, J.M. *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 8131
25. Alonso, M.; Castellanos, M.; Besalú, E.; Sanchez, J.M. *J. Chromatogr. A* solmés
26. Alonso, M.; Castellanos, M.; Sanchez, J.M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 396, 2987
27. Alonso, M.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sánchez, J.M. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 8289.

Mònica Alonso és llicenciada en Química per la Universitat de Girona des de l'any 2008. Va cursar el màster interuniversitari en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades (UJI, URV, UdG) i posteriorment va iniciar els seus estudis de doctorat a la Universitat de Girona amb una beca FPU. Durant el segon any de doctorat va fer una estada de recerca de tres mesos a la Universitat de Rostock (Alemanya), en el grup de recerca de metodologies analítiques per a l'anàlisi d'alè, dirigit pels professors Schubert i Miekisch, per aprofundir en els aspectes clínics de l'anàlisi de l'alè i l'aplicació de les trampes d'agulla en aquest camp. Actualment es troba al darrer any de doctorat.

Anna Godayol és llicenciada en Química per la Universitat de Girona des de l'any 2009. Va cursar el màster interuniversitari en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades (UJI, URV, UdG). Actualment es troba cursant els estudis de doctorat a la Universitat de Girona amb una beca FI. La seva línia de recerca és el desenvolupament de mètodes per a la determinació de compostos orgànics volàtils i fragàncies en aigües de depuradora i l'estudi de la seva contribució a la percepció de males olors.

Enriqueta Anticó és llicenciada en Ciències i doctora en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona. Va realitzar una estada post-doctoral a la ETH-Zurich (Suïssa, 1 any) on va desenvolupar diferents sistemes de sensors òptics. La seva recerca es focalitza en els camps dels sensors, en l'estudi de sistemes de membrana per al transport selectiu d'espècies metàl·liques i en la caracterització de vins i suros. Darrerament treballa en el desenvolupament de mètodes de determinació de compostos orgànics volàtils relacionats amb defectes sensorials i males olors. Actualment és professora titular d'universitat a la Universitat de Girona.

Juan M. Sánchez és llicenciat en Ciències per la Universitat Autònoma de Barcelona i doctor en Química per la Universitat de Girona. Va realitzar dues estades post-doctorals, a la Masaryk University (Brno, Rep. Checa, 6 mesos) i a la University of Michigan (Ann Arbor, MI, USA, 2 anys). En aquesta darrera va iniciar els seus treballs sobre el desenvolupament de noves metodologies d'anàlisi de compostos volàtils basades en microtrampes d'adsorció, i l'estudi de l'anàlisi d'alè com a eina per a la diagnòstic clínica i per a l'exposició a contaminants atmosfèrics. Actualment és professor titular d'universitat a la Universitat de Girona.